

①⑨ 日本国特許庁 (JP)

①① 特許出願公開

①② 公開特許公報 (A)

昭57—100139

⑤① Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号
C 08 J 7/04	1 0 2	7415—4F
// C 08 J 7/14		7415—4F
C 23 C 3/02	1 0 1	7011—4K

④③ 公開 昭和57年(1982)6月22日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑤④ ポリアミド樹脂のメツキ方法

横浜市旭区中希望ヶ丘28—2

②① 特 願 昭55—176758

⑦① 出 願 人 三菱レイヨン株式会社

②② 出 願 昭55(1980)12月15日

東京都中央区京橋2丁目3番19号

⑦② 発 明 者 寺窪仁

⑦④ 代 理 人 弁理士 吉沢敏夫

明 細 書

1. 発明の名称

ポリアミド樹脂のメツキ方法

2. 特許請求の範囲

ポリアミド樹脂成形品を、塩酸水溶液で表面粗化することを特徴とする密着力のすぐれたポリアミド樹脂のメツキ方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリアミド樹脂成形品のメツキ方法に関する。

ポリアミド樹脂は各種の用途に用いられているが、メツキなどの表面装飾は困難で、良好なメツキ品は得られていない。

メツキ可能な樹脂としては、ABS樹脂、ポリプロピレン、ポリフェニレンオキサイド、ポリオキシメチレンなどが知られているが、実用化されていると言えるのは、ABS樹脂のみである。

樹脂にメツキする場合、メツキ前に表面粗化

(エッチング)を必要とするが、その際に用いるエッチング液は、材料樹脂の種類によつて異なるのが通常であり、例えばABS樹脂のエッチング液であるクロム硫酸でポリアミド樹脂をエッチングすると、メツキは可能であるが密着力の低いものしか得られない。これはクロム硫酸エッチング液では、ポリアミド樹脂表面がはげしく溶解しすぎるためであり、ほかにポリアミド樹脂のアミド基とクロム酸がコンプレックスを形成しやすいために樹脂表面にクロムが残留し、化学メツキ時に析出むら(スキップ現象)になりやすいという欠点もある。

本発明者等は、ポリアミド樹脂をメツキする際のエッチング方法について種々検討を行ない本発明に到達した。

本発明はポリアミド樹脂成形品を、塩酸水溶液で表面粗化することを特徴とする密着力のすぐれたポリアミド樹脂のメツキ方法である。

本発明におけるポリアミド樹脂とはポリカプロアミド(ナイロン6)、ポリヘキサメチレン

アジポアミド(ナイロン66)等を指し、それらの樹脂が炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、タルク、クレ-などの無機フィラー又はガラス繊維などで充填補強された強化ポリアミド樹脂も含まれるが、無機フィラーやガラス繊維等特にタルク、ケイ酸カルシウム、クレ-を10~50重量%含むポリアミド樹脂に、本発明の方法を適用すると特に密着力の面ですぐれたものが得られる。

これらのポリアミド樹脂の成形品を、はじめにメチルエチルケトン、アセトンなどの有機溶剤や、界面活性剤などにより脱脂する。成形品表面が離型剤や油分などで汚れている場合は、特に脱脂を行うことが望ましい。脱脂水洗後塩酸水溶液でエッチングを行うか、塩酸水溶液の濃度は3~50重量%、特に5~25重量%が好ましく、エッチング液温は20~70℃で浸漬時間は濃度、液温との組合せで適宜選択される。しかしながらポリアミド樹脂は吸水性の大きい樹脂であるため、浸漬時間が長すぎると吸

水分のためにメッキの密着力が低下することがあり、長時間の浸漬は避けることが望ましい。塩酸水溶液に浸漬後水洗し、次いで触媒賦与を行なう。

触媒賦与の方法としては、センシタイジング-アクチベ-ティングの方法とキヤタリスト-アクセラレーターの方法とがあるが、前者ではまず塩化第一錫、次亜リン酸、塩化ヒドラジンなどの比較的強い還元剤を樹脂表面に吸着させ、次いで金、銀、パラジウムなどの貴金属イオンを含む触媒溶液に浸漬し、樹脂表面に貴金属を析出させ、触媒としても良いし、又先に貴金属イオンを含む液に浸漬して貴金属イオンを吸着させておき、次いで還元剤溶液中で還元せしめ樹脂表面に貴金属を析出させ、触媒としてもよい。後者は錫-パラジウム系の混合触媒液に浸漬した後、塩酸、硫酸などの酸で活性化し、樹脂表面にパラジウムを析出させることで代表される触媒賦与の方法である。

触媒賦与をしたのち化学メッキを行なうが、

■である。

実施例 1

東洋紡績株式会社製T-422(タルク充填ナイロン6樹脂)を用い、射出成形法により平板を成形し供試材料とした。市販の脱脂液(エンソン社、エンブレート PC-452 60g/l)にて、60℃、5分脱脂し、水洗した後、40℃の塩酸10%水溶液に3分浸漬しエッチングを行つた。水洗の後、キヤタリスト液(奥野製薬社、キヤタリストA-30)に35℃、4分浸漬し、触媒賦与を行つた。水洗後、硫酸10容量%(濃硫酸1容量と水9容量との混合物、以下同じ)のアクセラレーター液に40℃、4分浸漬した。充分に水洗した後、化学ニッケル液(奥野製薬社、TMP化学ニッケル)に35℃、5分間浸漬し化学ニッケルメッキを施した。次いで硫酸銅200g/l、硫酸50g/l、光沢剤(ユージライト社、ユーバックキ1)10g/lの液組成の電気銅メッキ液に液温20℃で4

化学メッキには一般に金属塩、還元剤、PH調整剤などの成分よりなる公知の化学メッキ浴を使用することができる。メッキ可能な金属としては、銅、ニッケル、銀、錫、コバルト及び銅-コバルト合金などがあるが銅、ニッケルが液の安定性、密着性などからすぐれている。

次に行なう電気メッキは、銅、ニッケル、クロムなどの金属が可能であり、目的に応じて液成分、添加剤、及び膜厚を変えることができるような公知の電気メッキ浴を使用することができる。

本発明のメッキ方法によれば、塩酸水溶液によるエッチング工程でポリアミド樹脂表面が部分的に溶解されるため、表面に微細な凹凸が生じ、表面積の増大と微細な凹凸によるアンカー効果により密着のすぐれたメッキが可能になる。又無水クロム酸硫酸のような樹脂表面全体の溶解ではなく、部分的な溶解のため光沢の良好なメッキ膜が得られる。

下記実施例中、%は特に指示のないかぎり重

A/dm² の電流密度で60分メッキを施し、約40μの厚さに電析させた。得られたメッキ品を80℃の熱風乾燥機で2時間熱処理した後、室温まで冷却し剝離強度を測定した。

実施例 2

アライド・ケミカル(株)製 Capron CPN-1030 (ケイ酸カルシウム充填ナイロン6樹脂)の射出成形平板を、実施例1と同様に脱脂し水洗した後25℃の塩酸/2.5%水溶液に5分浸漬しエッチングを行つた。その後の触媒賦与、化学メッキ、電気メッキは実施例1と同様に行つた。

実施例 3

Capron CPN-1030 を供試材料としエッチングは実施例2と同条件、同処理を行つた。次いで触媒賦与をセンスタイニング-アクチベ-ティングの方法で行つた。即ち塩化第一銅/0.9/g、塩酸200/gのセンスタイニング液に室温、2分浸漬し、水洗した後、塩化パラジウ

賦与の方法をセンスタイニング-アクチベ-ティング方法で実施例3と同様に行つた。その他の条件は実施例5と同様に行つた。

比較例 1

東洋紡績(株) T-422 を射出成形法により平板を成形し供試材料とし、60℃、5分間脱脂し、水洗した。エッチングは無水クロム酸400g/l、硫酸20容量%/lのクロム硫酸エッチング液で行い、室温、15分間浸漬した。酸性亜硫酸ソーダで六価クロムを三価クロムに還元し、充分に水洗した後、塩酸/10容量%に室温、1分浸漬した。水洗後、触媒賦与、化学ニッケルメッキは実施例1と同様に行つた。しかし、化学ニッケルメッキ工程でニッケルの析出ムラが起こり、電気銅メッキ及び剝離強度の測定はできなかつた。

比較例 2

比較例1と同材料を用い、エッチング条件も

μ0.2g/l、塩酸200/gのアクチベ-ティング液に室温、3分浸漬した。化学ニッケルメッキ、電気銅メッキは実施例1と同様にして施した。

実施例 4

サーモフィル(株) N-40FM (ガラス繊維、ケイ酸カルシウム充填ナイロン6)を供試材料として、エッチングは40℃の塩酸/10%水溶液で5分施した。その他の条件は実施例1と同様に行つた。

実施例 5

モンサント(株) Vydyn RP-260 (クレ-充填ナイロン66)の射出成形平板を実施例1と同様に脱脂した後、塩酸/5%水溶液を用い、40℃で5分エッチングした。その他の条件は実施例1と同様に行つた。

実施例 6

Vydyn RP-260 を供試材料として、触媒

同じにし、六価クロムを還元し、充分に水洗した。残留クロムの除去は/10容量%塩酸に室温、1分、/10重量%苛性ソーダに室温、1分、更にまた/10容量%塩酸に室温、1分浸漬することによつて行つた。次いで触媒賦与、メッキは実施例1に従つて施した。この場合比較例1の如き化学ニッケルの析出ムラは発生しなかつたか密着強度は低かつた。

比較例 3

モンサント Vydyn RP-260 を供試材料とし、60℃、5分間脱脂した後、無水クロム酸/硫酸が1000/0, 400/20, 300/43, 20/60(g/l)(容量%/l)の濃度の各エッチング液に室温、5分浸漬しエッチングした。次いで比較例2に従い、残留クロム除去、触媒賦与、メッキを施した。

比較例 4

Vydyn RP-260 を、400g/l無水クロ

ム酸、20容量%の硫酸のエッチング液で室温、5分エッチングした。残留クロムの除去を行つた後に触媒賦与を実施例3に従いセンシタizing-アクチベ-ティングの方法で行い、メッキを施した。

実施例1～6及び比較例2～4の密着強度を第1表に示した。無水クロム酸硫酸エッチングでは触媒賦与の方法の如何に拘らず密着強度が低いが、本発明に従つてメッキした時には、未強化及び強化ポリアミド樹脂共に約1kg/cm²の密着強度を発現した。

第 1 表

	実 施 例						比 較 例		
	1	2	3	4	5	6	2	3	4
密着強度 (kg/cm ²)	0.8	0.8	0.8	1.0	1.0	0.9	0.2	0.1~ 0.4	0.2

DERWENT-ACC-NO: 1982-62798E

DERWENT-WEEK: 198230

COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Plating process for polyamide resin mouldings involves dipping in aq. hydrochloric acid soln. at specified temp. to effect surface roughening

INVENTOR: TERA KUBO H

PATENT-ASSIGNEE: MITSUBISHI RAYON CO LTD[MITR]

PRIORITY-DATA: 1980JP-176758 (December 15, 1980)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 57100139 A	June 22, 1982	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 57100139A	N/A	1980JP-176758	December 15, 1980

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	C23C18/24 20060101
CIPS	C08J7/04 20060101
CIPS	C08J7/14 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 57100139 A

BASIC-ABSTRACT:

Polyamide resin moulding prod. to be plated is dipped in 3-50, pref. 5-25 wt.% aq. soln. of hydrochloric acid at 20-70 deg.C for surface roughening. After washing with water and application of catalyst, the moulding product is plated chemically and electrically.

The polyamide resin includes polycapramide, polyhexamethylene adipamide, etc. which may contain 10-50 wt.% of inorganic filler, esp. talc, Ca silicate and clay or glass fibre. When the moulding prod. is contaminated with release agent, grease, etc. it should be degreased prior to the treatment with organic solvent such as methylethylketone and acetone or surface active agent. The catalyst is applied by sensitisation/activation or catalyst/accelerator method.

The moulding prod. shows improved adhesion of plating, for the etched surface has good anchoring effect.

TITLE-TERMS: PLATE PROCESS POLYAMIDE RESIN MOULD DIP AQUEOUS
HYDROCHLORIC ACID SOLUTION SPECIFIED
TEMPERATURE EFFECT SURFACE ROUGH

DERWENT-CLASS: A23 A35 M13

CPI-CODES: A05-F01D; A11-C04B; A11-C04D; M11-B05; M13-B;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0013 0037 0060 0205 0229 1283 1450 1723 1804 2211
2214 2218 2481 2483 2498 2500 2545 2661 3174 3252

Multipunch Codes: 028 03- 06- 075 141 15- 155 157 160 18- 192 193 206 207
229 308 309 310 441 466 470 471 476 54& 575 597 600
602 688 721